

	Type	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp
1	BRS	L1	203	varistor same glass same (coating or coated or coat)	USPAT; US-PGP UB; EPO; JPO; DERWEN T; IBM_TD B	2002/09/19 06:48

	Type	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp	Comments
1	BRS	L1	0	(Alumimun adj phosphate) SAME glass	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 07:33	
2	BRS	L2	0	(Alumima adj phosphate) SAME glass	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 07:48	
3	BRS	L3	4268	(phosphorous) SAME glass	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 07:49	
4	BRS	L4	352	3 and (coating or coated or coat or collar) and zinc	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 07:51	
5	BRS	L5	0	varistor and 4	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 07:53	
6	BRS	L6	6	nonlinear and 4	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 07:53	

	Type	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp	Comments
1	BRS	L1	5	"Pb-B-Si" or PbBSi	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:37	
2	BRS	L3	0	"P-Si-B"	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:38	
3	BRS	L4	0	P-Sn-Zn-Al-Si	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:38	
4	BRS	L5	0	"P-Sn-Zn-Al-Si"	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:38	
5	BRS	L2	11	PSiB	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:39	

	Type	L #	Hits	Search Text	DBs	Tim Stamp	Comments
1	BRS	L1	5	"Pb-B-Si" or PbBSi	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:37	
2	BRS	L3	0	"P-Si-B"	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:38	
3	BRS	L4	0	P-Sn-Zn-Al-Si	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:53	
4	BRS	L5	0	"P-Sn-Zn-Al-Si"	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:38	
5	BRS	L2	11	PSiB	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:39	
6	BRS	L6	2930	phosphorous WITH glass	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:52	
7	BRS	L7	0	varistor and 6	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:42	
8	BRS	L8	6	thermistor and 6	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:43	
9	BRS	L9	218	resistor and 6	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:47	
10	BRS	L10	502	P adj glass	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:48	
11	BRS	L11	0	10 and varistor	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:48	
12	BRS	L12	32	10 with (coating or collar or coat or coated)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2003/08/27 08:51	
13	BRS	L13	218	phosphorous WITH glass	USOCR	2003/08/27 08:52	
14	BRS	L14	5	P-glass	USOCR	2003/08/27 08:52	
15	BRS	L15	32	P adj B adj Si	USOCR	2003/08/27 08:53	
16	BRS	L16	567	P adj Glass	USOCR	2003/08/27 08:53	
17	BRS	L17	0	P-Sn-Zn-Al-Si	USOCR	2003/08/27 08:53	
18	BRS	L18	0	P adj Sn adj Zn adj Al	USOCR	2003/08/27 08:54	
19	BRS	L19	0	P adj Sn adj Zn adj Si	USOCR	2003/08/27 08:54	
20	BRS	L20	812	13 or 14 or 15 or 16	USOCR	2003/08/27 08:54	
21	BRS	L21	0	20 with varistor	USOCR	2003/08/27 08:54	
22	BRS	L22	1	20 and varistor	USOCR	2003/08/27 08:55	
23	BRS	L23	309	20 and (coating or coated or coat or insulator or collar)	USOCR	2003/08/27 08:56	

DERWENT-ACC-NO: 1975-66189W
DERWENT-WEEK: 197540
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Zinc oxide ceramic varistors with surface
diffuse glass layer - having
high non-linearity coefft and stability

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI LTD[HITA]

PRIORITY-DATA: 1973JP-0078446 (July 13, 1973)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	
LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 50027986 A	March 22, 1975	N/A
000	N/A	
JP 78024632 B	July 21, 1978	N/A
000	N/A	

INT-CL (IPC): H01C007/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP50027986A

BASIC-ABSTRACT: ZnO-base metal oxide mixt. is mixed with an org. binder soln. to give a slurry which is then made into a sheet; then discs are punched out of the dried sheets and sintered to give ceramic discs of thickness $\leq 2\text{mm}$, and a glass compsn. is diffused into the surface layer of the ceramic discs to give varistors. The varistors have a large nonlinearity coefft. (α), and good service lifetime, and exhibit very little fluctuation in varistor characteristics from one disc to another. In an example, 50g. of metal oxide compsn. obtd. by presintering a mixt. consisting of

ZnO 91.5, Bi₂O₃ 3.0, Sb₂O₃ 3.0, Mn oxide 0.5, Co oxide 1.0, Cr oxide 0.6, and B₂O₃ 0.4 wt. % was mixed with poly(vinyl chloride)-poly (vinyl acetate) (9:1) copolymer 6.0, benzyl n-butyl phthalate 1.0, and MeCOEt 43g. the slurry was spread over a glass plate and dried at room temp., and then 12mm. dia. discs were punched out of the dried sheet and sintered 1 hr. at 1200 degrees C. The discs are then coated with Bi glass and heat-treated at 900 degrees C for 2 hr., and Ag electrodes were formed on the discs to give ceramic varistors. The nonlinearity coefft. and varistor voltage (at 1 mA) of varistors of thickness 1.0mm. were 55 and 226 V, resp.

TITLE-TERMS:

ZINC OXIDE CERAMIC VARISTOR SURFACE DIFFUSION GLASS
LAYER HIGH NON LINEAR
COEFFICIENT STABILISED

DERWENT-CLASS: A85 L03 V01

CPI-CODES: A12-E07; A12-W12; L03-B01A;

Multipunch Codes: 012 034 04- 061 062 063 066 067
23& 231 236 27& 359 623 627
678 720 722



⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

(2,000円)

35

特 許

願 (特許法第38条ただし書の規定による特許出願
昭和48年7月3日)

特許庁長官 殿

発 明 の 名 称 非直線抵抗体およびその製法
特許請求の範囲に記載された発明の数(2)

発 明 者

住 所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号
氏 名 株式会社日立製作所 日立研究所内
氏 名 坂 川 三 郎 (ほか2名)

特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
名 称(510)株式会社日立製作所
代 表 者 吉 山 博

代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
氏 名 株式会社日立製作所内
電 話 東京 270-2111 (大代表)
氏 名(6189)専 理 士 高 橋 明 夫

①特開昭 50-27986

④3公開日 昭50.(1975) 3. 22

②特願昭 48-78446

②2出願日 昭48.(1973) 7. 13

審査請求 未請求

(全4頁)

庁内整理番号

6377 57

6507 57

⑤2日本分類

62 A221.1

59 D4

⑤1 Int. Cl²

H01C 7/10

明 細 書

発明の名称 非直線抵抗体およびその製法

特許請求の範囲

1.酸化亜鉛を主成分としこれに適当な補助酸化物を添加した混合物を約2mm以下の厚さに成形焼結した焼結体の表面にガラス含浸層を形成して成ることを特徴とする非直線抵抗体。

2.酸化亜鉛を主成分としこれに適当な補助酸化物を添加した混合物と有機バインダー及び溶剤とにより泥漿物を形成し、この泥漿物を適当な厚さでシート状に成形するとともに乾燥したシート状成形物を所定の大きさに打抜き成形し、打抜かれた成形物を厚さ約2mm以下に焼成し、得られた焼結体の表面にガラス含浸処理をほどこすことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の非直線抵抗体の製法。

発明の詳細な説明

本発明は、例えば定電圧素子、サージアブソーバ等として好適な酸化亜鉛系非直線抵抗体及びその製造方法に関する。

従来、酸化亜鉛を主成分としこれに酸化ビスマス、酸化鉛、酸化バナジウム、酸化チタン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化モリブデン、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化ホウ素等の補助酸化物を添加した混合物を成形焼結して成る非直線抵抗体が提案されている。この非直線抵抗体は、高抵抗の境界層に取附された酸化亜鉛粒子が結着した構造の本体に適当な電極を取付け、その非直線抵抗特性を利用できるようになっている。前記境界層は電圧を阻止し、電圧、電流非直線特性を得る上で重要な役割を果たしている。

一般に、非直線抵抗体の電圧-電流特性は近似的に次式で表現される。

$$I = K V^{\alpha}$$

ここで、Iは電流、Vは電圧、Kは定数、 α は非直線係数をそれぞれ示す。

前述の酸化亜鉛系焼結抵抗体の非直線係数 α は約10~80で、炭化硅素粒子を結着した構造のSiC-バリスタ($\alpha=3\sim7$)よりもはるかに大きく、硅バツエナードに匹敵する優れた

バリスタ特性をもっている。したがって、酸化亜鉛系焼結抵抗体は、定電圧素子、サージアブソーバ、アレスタ等に応用して工業上有用なものである。

しかし、従来の酸化亜鉛系非直線抵抗体には、次のような欠点がある。

- (1) 直流を連続通電すると容易に特性劣化を起す
- (2) 抵抗用途に適したものが少ない。

また、従来、斯かる酸化亜鉛系非直線抵抗体を得るにあたり、前述の混合物（原料粉末）に水又は有機バインダーを加えて適当な大きさに加圧成形し、成形物を電気炉又はガス炉で空気中例えば約1000～1400℃にて焼結するいわゆる粉末成形焼結法が用いられていたが、この方法によると、得られる抵抗体の大きさおよび電気的特性に大きなばらつきを生じ、同様な特性の抵抗体を選別するなどの作業も加つて、所望の特性の非直線抵抗体を容易に製造し難いという欠点がある。

本発明は、上述したような諸欠点を除去するためになされたものであつて、耐通電特性に優れる

特開 昭50-27986(2)

とともに電気的特性が均一且つ安定な特に低電圧用の酸化亜鉛系非直線抵抗体及びその簡単な製造方法を提供することを目的とするものである。

この目的を達成するため、本発明の酸化亜鉛系非直線抵抗体は、酸化亜鉛を主成分とする焼結体の厚さを2mm以下にするとともに該焼結体の表面にガラス含浸処理をほどこしたものであり、その製造にあつては、酸化亜鉛を主成分とする原料粉末に適当な有機バインダー及び溶剤を加えて泥漿物を形成し、この泥漿物をシート状に成形し、シート成形物を適当な大きさに打抜き加工し、打抜かれた成形品を約2mm以下に焼成し、焼結体表面にガラス含浸処理をほどこすようにしたものである。このような薄板型非直線抵抗体は任意枚数積層焼結することにより所望の高圧用抵抗体を得るためにも適する。

本発明の実施例によれば、酸化亜鉛を主成分とし、ビスマス、鉛、錫、バナジウム、アンチモン、クロム、マンガ、コバルト、銅、酸化バリウムの中から選択した少なくとも1成分の酸化物を添

加した混合物即ち原料粉末を成形し、焼成し、安定化処理して、酸化亜鉛粒子を取り囲む粒界を安定化した非直線抵抗体が得られる。

この種の焼結抵抗体の連続通電による特性劣化機構は、通電熱によつて酸化亜鉛粒子の境界にある酸素が放出されることにあると考えられる。したがつて安定性を向上させるためには、酸化亜鉛粒界層を安定化することが必要である。このため本発明の発明者によつて焼結体の表面にガラスを塗布し熱処理するガラス含浸処理、あるいは放熱処理後に徐冷する等の処理が検討された。しかし、このような含浸処理だけでは耐通電特性の向上又は安定化が十分でないことが明らかにされた。研究の結果、焼結体を薄く、特に2mm以下に薄く形成することにより上記含浸処理と相俟つて十分な安定化が実現されることが明らかにされた。この好結果は、焼結体が薄いことにより、放熱性が良くなつたこと、及びガラス含浸処理が薄い焼結体と比べて十分に焼結体内部にまで効果を及ぼすに至つたことなどに起因していると推定される。

更に、斯かる薄い焼結体から成る酸化亜鉛系非直線抵抗体の製造には、従来の粉末成形焼結法に代えて、薄板化成形（薄板打抜き）焼結（ガラス含浸の工程を経た方法が、特性ばらつきの少ない均一な、特に低電圧用の非直線抵抗素子に対して有効であることが明らかにされた。

以下、具体的実施例について本発明を詳述する

原料粉末は、次に述べる2実施例に共通のものとし、酸化亜鉛9.5g、酸化ビスマス3.0g、酸化アンチモン3.0g、酸化コバルト1.0g、酸化クロム0.6g、酸化マンガ0.5g、酸化バリウム0.4gを攪拌摺動機で約6時間混合した後、脱水乾燥し、800℃で2時間仮焼成し、400メッシュのふるいにかけて原料粉末とした。

実施例1

この実施例は、上記原料粉末を薄板化工程を経非直線抵抗素子を形成する例である。

まず原料粉末と他の物質を下記の割合で配合する。

原料粉末（400メッシュ以下）；50g

塩化ビニール(90%) } 共重合樹脂: 60g
 酢酸ビニール(10%) }
 フタル酸ベンジルノルマルブチルエステル
 : 1.0g
 メチルエチルケトン: 43g

これらの混合物をボールミルに入れ6時間混練する。こうして得た泥漿物は約4ボイズの粘度を有する。この泥漿物をガラス板上に流し所定のギャップを有するドクタープレートでシート状に成形して室温で乾燥し、可塑性に富む均質なセラミックシートを形成する。ドクタープレートのギャップをかえることによりセラミックシートの厚さを制御することができる。

次に、このセラミックシートを金型パンチで打抜きし所定の形状(直径12mmの内板上)にした後、シリコニット電気炉を用いて樹脂抜き処理を段どこし酸化性雰囲気中で最高温度1200℃で1時間熱処理し焼成する。次いで、得られた円板状焼結体の全表面にヒュスマスガラスを塗布し、900℃で2時間熱処理しガラス含浸処理を施す

特開 昭50-27986(3)
 更に、ガラス含浸処理が施された円板状焼結体の対向面にそれぞれ銀ペーストを塗布し、350℃で15分間、さらに760℃で10分間熱処理して銀電極を形成し、非直線抵抗素子を得る。

実施例	素子の厚さ(mm)	1mAにおける立ち上がり電圧(V/c)	非直線係数 α	50 μ Aにおける通電後の初期電圧に対する変化率	
				通電方向	通電の逆方向
1	0.020	225V	45	+0.20	-3.6
2	0.050	230	48	+0.50	-2.9
3	0.100	220	49	+0.70	-2.6
4	0.200	223	51	+1.00	-2.0
5	0.500	226	50	+0.80	-1.9
6	1.000	225	55	+0.50	-2.1
7	2.000	220	53	+0.04	-2.2
8	4.000	208	51	-5.00	-10.2
9	8.000	205	50	-7.00	-15.4
10	厚さを4枚重ねたもの	213	51	+0.60	-2.7
11	0.500	230	50	+0.10	-3.2
12	1.000	220	52	+0.20	-3.6
13	2.000	223	50	-0.10	-4.0

第1表には、このような方法で、厚さの異なる焼結体から成る非直線抵抗素子を形成し、この非直線抵抗素子に周波数80Hzで単位面積当たり1.0Wの直流を500時間連続通電

した後の50 μ Aにおける初期電圧に対する変化率を示したものである。各特性値は5つの試料素子について平均した値を示す。

実施例1～7の非直線抵抗素子は本実施例に従って製造されたもので、素子8及び素子9の素子は従来の粉末成形焼結法で製造されたものである。本発明による素子1～素子7の素子においては、素子の厚さ変化に対して単位厚さ当りの立ち上がり電圧及び非直線係数 α はそれほど変化しない。しかし、素子1～素子7の素子は全体としてみた(1mAにおけるものから推測される)立ち上がり電圧及び連続通電試験による電圧変化については素子8及び素子9の従来の素子に比較して相当小さいことが明らかで、本発明の効果が十分認められる。また、素子10の素子は、本発明による素子6(厚さ1.0mm)の素子を4枚重ねて成るもので、これも従来の品に比較して優れた耐通電性をもっていることが明らかである。

り、図6の端子に比べて1mAの立上り電圧が低い等しいことから全体としての立上り電圧が高く高圧用に適していることが注目される。

実施例2

前述の原料粉末に対して2%ポリビニールアルコール水溶液を10%加え、成形圧力750kg/cm²で形状12φ×0.6~9.5mmに成形する。これらの成形体をシリコニット管気炉を用いて、酸化性雰囲気中で焼成し、ガラス含浸処理を施す。その後、必要な電極形成処理を実施して所望の非直線抵抗素子を得る。

この実施例により得られた素子の特性は、第1表の実施例図11~図13に示してある。単位厚さ当りの立上り電圧及び非直線係数αについては素子厚さの影響がほとんどみられない。そして、洋線通過による電圧変化は、従来品(図8及び図9)に比べて優れていることがわかる。したがって、このような粉末成形法を用いても、成形時に十分な注意を払い、均一に成形して均質な素子を作成すれば実施例1の場合と同様に安定な素子を得ることができる。

特開 昭50-27986(4)
製造することができる。しかしながらこの方法による成形可能な厚さはせいぜい0.5mm程度でありそれより更に薄い素子の製造は、成形時に亀裂を生じたり、充填がうまくゆかず、製造ばらつきが生じ易いなどの問題がある。この点、実施例1のセラミックシート方式の製法は、これらの問題点を全く克服でき、高性能薄板型非直線抵抗素子の製造に好適である。

以上、実施例について詳述した通り、素子の厚さを特定値以下に制御してガラス含浸処理を併用することにより、耐通電性が優れた安定な酸化鉛系焼結抵抗体が提供される。すなわち、特性面で効果を示す素子の厚さは好ましくは20μm~2mmが良く、従来の4mm厚の素子に比べて通電変化を約1/2におさえることができる。この効果の原因は素子を薄くすることにより放熱性が向上され、また安定化処理であるガラス含浸が素子内部にまでゆきわたったことが考えられること前述の通りである。さらに本発明による薄板化方式の成形焼結法は、従来の粉末焼結法に比べ、製品ばらつきが少なく、簡単に大容量生産に適するなどの優れた効果をもっている。

らつきが少なく、簡単に大容量生産に適するなどの優れた効果をもっている。

代理人 弁理士 高橋明夫

添附書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 要 約 書	1 通
(4) 特 許 願 本 書	1 通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発 明 者

住 所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号
株式会社 日立製作所 日立研究所内
氏 名 三 吉 忠 彦

DERWENT-ACC-NO: 1975-66189W
DERWENT-WEEK: 197540
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Zinc oxide ceramic varistors with surface
diffuse glass layer - having
high non-linearity coefft and stability

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI LTD[HITA]

PRIORITY-DATA: 1973JP-0078446 (July 13, 1973)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 50027986 A		March 22, 1975	N/A
000		N/A	
JP 78024632 B		July 21, 1978	N/A
000		N/A	

INT-CL (IPC): H01C007/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP50027986A

BASIC-ABSTRACT: ZnO-base metal oxide mixt. is mixed
with an org. binder soln.
to give a slurry which is then made into a sheet;
then discs are punched out of
the dried sheets and sintered to give ceramic discs
of thickness $\leq 2\text{mm}$, and a
glass compsn. is diffused into the surface layer of
the ceramic discs to give
varistors. The varistors have a large nonlinearity
coefft. (α), and good
service lifetime, and exhibit very little
fluctuation in varistor
characteristics from one disc to another. In an
example, 50g. of metal oxide
compsn. obtd. by presintering a mixt. consisting of

ZnO 91.5, Bi2O3 3.0, Sb2O3
3.0, Mn oxide 0.5, Co oxide 1.0, Cr oxide 0.6, and
B2O3 0.4 wt. % was mixed
with poly(vinyl chloride)-poly (vinyl acetate)
(9:1) copolymer 6.0, benzyl
n-butyl phthalate 1.0, and MeCOEt 43g. the slurry
was spread over a glass
plate and dried at room temp., and then 12mm. dia.
discs were punched out of
the dried sheet and sintered 1 hr. at 1200 degrees
C. The discs are then
coated with Bi glass and heat-treated at 900
degrees C for 2 hr., and Ag
electrodes were formed on the discs to give ceramic
varistors. The
nonlinearity coefft. and varistor voltage (at 1 mA)
of varistors of thickness
1.0mm. were 55 and 226 V, resp.

TITLE-TERMS:

ZINC OXIDE CERAMIC VARISTOR SURFACE DIFFUSION GLASS
LAYER HIGH NON LINEAR
COEFFICIENT STABILISED

DERWENT-CLASS: A85 L03 V01

CPI-CODES: A12-E07; A12-W12; L03-B01A;

Multipunch Codes: 012 034 04- 061 062 063 066 067
23& 231 236 27& 359 623 627
678 720 722